

6章 レポート課題の解答

(1) 常に、 $\int \Phi_{HF} \hat{W} \Phi_{ijkabc} dv = 0$ 、及び、 $\int \Phi_{HF} \hat{H} \Phi_{ijkabc} dv = 0$ であることを示せ。

Φ_{HF} の i, j, k 番目の分子軌道から非占有の a, b, c 番目の分子軌道へ3電子が励起した3電子励起配置を Φ_{ijkabc} とする。記号は本文中と同じ。

遠回りな解説から。 i 番目の分子軌道が a 番目の分子軌道に置き換わったスレーター行列式を示す。

$$\Phi_{ia} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \|\varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_a) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N})\|$$

Φ_{HF} と Φ_{ia} の重なり積分を考える。それぞれの第1項を考える。

$$\begin{aligned} \int \Phi_{HF} \Phi_{ia} dv &= \frac{1}{(2N)!} \left[\int \int \cdots \int \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_a) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{2N} + \cdots \right] \\ &= \frac{1}{(2N)!} \left[\int \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \cdots \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \varphi_a(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \cdots \int \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) d\mathbf{x}_{2N} + \cdots \right] = 0 \end{aligned}$$

上式では第1項だけを示したが、1個の分子軌道が入れ替わっていれば、何番目の項であっても、どれかの分子軌道が不一致になるので、分子軌道の規格直交性から（上式の場合は赤色部分）、全ての項はゼロである。

Φ_{HF} と Φ_{ia} で1電子演算子 $\hat{h}(\mathbf{x})$ を挟んで積分すると（行列要素を求めると）、

$$\begin{aligned} \int \Phi_{HF} \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{h}(\mathbf{x}_\mu) \Phi_{ia} dv &= \frac{1}{(2N)!} \left[\int \int \cdots \int \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \times \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{h}(\mathbf{x}_\mu) \right. \\ &\quad \left. \times \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_a) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{2N} + \cdots \right] \\ &= \frac{1}{(2N)!} \left[\int \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \cdots \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \hat{h}(\mathbf{x}_i) \varphi_a(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \cdots \int \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) d\mathbf{x}_{2N} + \cdots \right] \\ &= \int \varphi_i(\mathbf{x}) \hat{h}(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

$\int \varphi_i(\mathbf{x}) \hat{h}(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ は分子軌道 φ_i と φ_a が異なってもゼロにならないので、分子軌道の直交性では消えない項が各項に1個ずつ残る（合計で $(2N)!$ 個）、従って上式の結果となる。

i, j 番目の分子軌道が a, b 番目の分子軌道に置き換ったスレーター行列式の場合を示す。

$$\Phi_{ijab} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \|\varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_a) \cdots \varphi_b(\mathbf{x}_b) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N})\|$$

Φ_{HF} と Φ_{ijab} の重なり積分を考えるとゼロ。

Φ_{HF} と Φ_{ijab} で1電子演算子 $\hat{h}(\mathbf{x})$ を挟んで積分すると、一方の組み合わせ $\int \varphi_i(\mathbf{x}) \hat{h}(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ が非ゼロでも、 φ_j と φ_b の組み合わせの積分 $\int \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_b(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ がゼロになる。従って、電子の占有軌道が2つ以上違えば、全体はゼロになる。

次に、 Φ_{HF} と Φ_{ijab} で 2 電子演算子 $\sum_{\mu>\lambda}^{2N} |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\lambda|^{-1}$ を挟んだ積分を考える。分子軌道の直交性でゼロになる項を除いて、残る積分は次式になる。

$$\iint \varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_b(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \iint \varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_b(\mathbf{x}_1)\varphi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

ここまでの、設問と関係のない解説です。

設問は Φ_{HF} と Φ_{ijkabc} の積分である。全てのエネルギー演算子は 1 電子演算子か 2 電子演算子で構成される。3 電子演算子などというものは存在しない。そして、 Φ_{HF} と Φ_{ijkabc} では占有されている分子軌道が 3 つ異なる。従って必ず i, j, k と a, b, c の中の 1 組の組み合わせの積分が直交性によりゼロとなる。赤色字の部分が解答。

(2) 表の Hartree-Fock 法と MP2 法の結果から水素分子の結合エネルギーを kcal/mol 単位で計算せよ。但し、1 Hartree = 627 kcal/mol とせよ。水素分子の結合エネルギーの実験値は凡そ 104 kcal/mol であることから計算の妥当性を議論せよ。

Hartree-Fock 法では

$$\begin{array}{r} E(H_2) = -1.13300302 \text{ Hartree} \\ - 2E(H) = -1.00000000 \text{ Hartree} \\ \hline \Delta = 0.13300302 \text{ Hartree} = 83.4 \text{ kcal/mol} \end{array}$$

但し、 $E(H) = -0.5000 \text{ Hartree}$ というのはシュレーディンガー方程式の厳密解の値なので、LCAO 近似で計算した値と比較するのは不適切であるが、 $E(H_2)$ を計算したときと同レベルの LCAO 近似で $E(H)$ の値を与えなかったため、 $E(H) = -0.5000 \text{ Hartree}$ で代用してください。

MP 2 法の場合は

$$\begin{array}{r} E(H_2) = -1.16276456 \text{ Hartree} \\ - 2E(H) = -1.00000000 \text{ Hartree} \\ \hline \Delta = 0.16276456 \text{ Hartree} = 102.1 \text{ kcal/mol} \end{array}$$

MP 2 法で計算した結合エネルギーが Hartree-Fock 法で計算した結合エネルギーよりも実験値に近いことが解る。

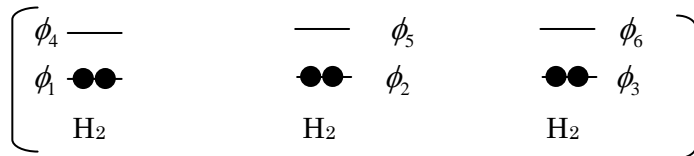
8章 演習問題の解答

(1) 相互に無限遠方に離れた 3 つの水素分子を考える。夫々の水素分子間には相互作用はない。

- ① 6 電子系として全体を計算した場合のエネルギー E (①)、
- ② 1 個の水素原子 (2 電子系) のエネルギー E (②) の 3 倍、

の両者が、MP 2 法と Hartree-Fock 法で等しいことを示せ。

無限遠に離れた3つの水素分子を考えてみる。分子軌道には下図のように番号を付ける。



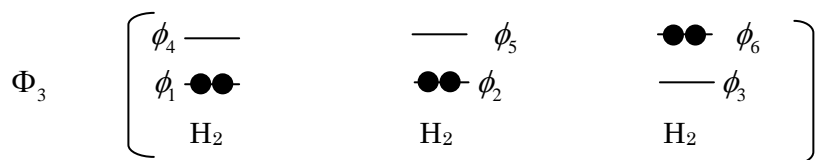
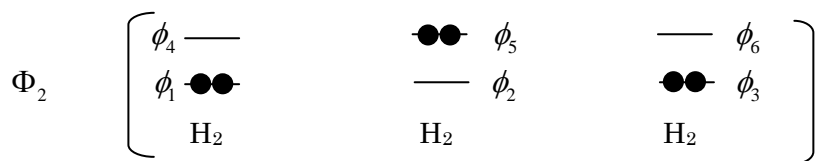
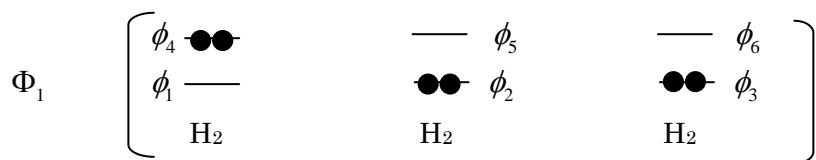
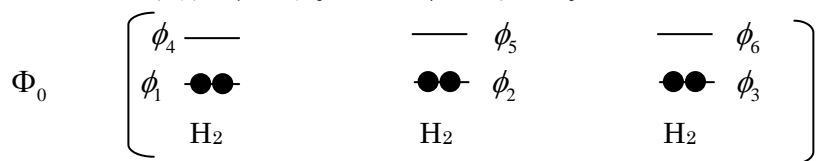
Hartree-Fock 法のエネルギーは、①と②の一致はほぼ自明である。

$$\begin{aligned} E_{HF}(\textcircled{1}) &= h_1 + h_2 + h_3 + J_{11} + J_{22} + J_{33} \\ &= (h_1 + J_{11}) + (h_2 + J_{22}) + (h_3 + J_{33}) \end{aligned}$$

3個の水素分子は等価だから、 $h_1 = h_2 = h_3$, $J_{11} = J_{22} = J_{33}$ 。従って、

$$E_{HF}(\textcircled{1}) = 3(h_1 + J_{11}) = 3E_{HF}(\textcircled{2})$$

MP 2法の場合は、まず。励起配置を考える。



この3つの配置でMP 2法のエネルギー式を書く。

$$E_{MP2}(\textcircled{1}) = E_{HF}(\textcircled{1}) + \frac{W_{01}^2}{2\varepsilon_1 - 2\varepsilon_4} + \frac{W_{02}^2}{2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_5} + \frac{W_{03}^2}{2\varepsilon_3 - 2\varepsilon_6}$$

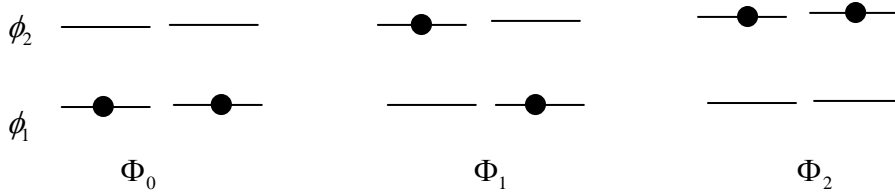
3つの水素原子は無限遠に離れていて、かつ等価だから、

$$W_{01} = W_{02} = W_{03}, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \quad \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6$$

従って、 $E_{HF}(\textcircled{1}) = 3E_{HF}(\textcircled{2})$ も使って、

$$E_{MP2}(\textcircled{1}) = 3E_{HF}(\textcircled{2}) + 3 \frac{W_{01}^2}{2\varepsilon_1 - 2\varepsilon_4} = 3E_{MP2}(\textcircled{2})$$

(2) 3 ページ(9)の設定 (水素分子) において、Brillouin 定理を証明せよ。



成立すべき条件は以下の Hartree-Fock 方程式である。つまり、

$$\hat{F}(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_1\phi_1(\mathbf{r})$$

ϕ_1 に 2 電子が占有しているので 1 電子のエネルギー演算子 (Fock 演算子) は次式となる。
解説より一般化しておく。

$$\hat{F}(\mathbf{r}) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}) + [2\hat{J}_1(\mathbf{r}) - \hat{K}_1(\mathbf{r})]$$

上式 $\hat{F}(\mathbf{r})$ を ϕ_1 ではさんで積分すると、

$$\begin{aligned} \int \phi_1(\mathbf{r})\hat{F}(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int \phi_1(\mathbf{r})\hat{h}(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \phi_1(\mathbf{r})[2\hat{J}_1(\mathbf{r}) - \hat{K}_1(\mathbf{r})]\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= h_1 + 2J_{11} - K_{11} = h_1 + 2J_{11} \end{aligned}$$

上式 Hartree-Fock 方程式に左から ϕ_2 を掛けて積分すると

$$\int \phi_2(\mathbf{r})\hat{F}(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \phi_2(\mathbf{r})\varepsilon_1\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \varepsilon_1 \int \phi_2(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

上式の右辺=0 は直交条件を使った。この式を以後に使う。

さて、Brillouin 定理として成立すべき式を以下に示す。

$$H_{01} = \iint \Phi_0 \hat{H} \Phi_1 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 0$$

具体的な波動関数の形を代入して計算を進める。1 重項波動関数であることに注意。

$$\begin{aligned} H_{01} &= \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)\hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\hat{H}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)]d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sqrt{2} \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\hat{H}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sqrt{2} \left[\int \phi_1\hat{h}\phi_2 d\mathbf{r} + \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \\ &= \sqrt{2} \left[\int \phi_1\hat{h}\phi_2 d\mathbf{r} + \int \phi_1(\mathbf{r}_1) \int \phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 \phi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \right] \\ &= \sqrt{2} \left[\int \phi_1\hat{h}\phi_2 d\mathbf{r} + \int \phi_1(\mathbf{r}_1)\hat{J}_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \int \phi_2 \left[\hat{h} + \hat{J}_1(\mathbf{r}_1) \right] \phi_1 d\mathbf{r} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \int \phi_2 \varepsilon_1 \phi_1 d\mathbf{r} = \frac{\varepsilon_1}{2\sqrt{2}} \int \phi_2 \phi_1 d\mathbf{r} = 0 \end{aligned}$$

9章 レポート解答

(1)水素分子の電気双極子能率 \mathbf{d} には永久双極子能率は存在せず、誘起双極子能率のみが存在する。永久双極子能率が存在しない理由を述べよ。直感的理由でよい。

まんまるだから、どの方向にも等価なため。

(2)プロトン(+e)と電子(-e)がボーア半径 r_B を隔てて静止しているときに生じる電気双極子モーメントを計算せよ。SI 単位系 (C m 単位) とデバイ単位で示せ。2.54D のはず。

$$\begin{aligned} |\mathbf{d}| &= er_B = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 5.292 \times 10^{-11} \text{ m} = 9.485 \times 10^{-30} \text{ Cm} = \frac{9.485 \times 10^{-30}}{3.33564 \times 10^{-30}} \text{ D} \\ &= 2.54 \text{ D} \end{aligned}$$

(3) 1 電子系の直線 2 原子分子 A-B を考える。分子軸を Z 方向に置く。電子の位置座標を \mathbf{r} とする。分子のエネルギー E を、原子 A の原子核の座標 $\mathbf{R}_A = (0, 0, z_A)$ で微分すると、原子核 A に働く力 $\mathbf{f}_A = (0, 0, F_{zA})$ を得る。即ち、

$$F_{zA} = -\frac{\partial E}{\partial z_A}。$$

安定構造でない分子の場合、 \mathbf{f}_A は分子構造が安定な構造へ変化する方向を与えている。

一方、原子核を電子分布 $\rho(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r})$ の中に浮かんでいるプラス電荷 eZ_A だと考えると (原子核の座標 z と区別してください。小文字と大文字は、それぞれ、 z 座標と原子番号、です、ややこしくてすみません)、電子分布からその原子核が受ける力は、

$$\begin{aligned} \mathbf{f}'_A &= e^2 Z_A \int \psi(\mathbf{x})^* \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{r} - e^2 Z_A Z_B \sum_{B \neq A} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \\ &= e^2 Z_A \int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - e^2 Z_A Z_B \sum_{B \neq A} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \end{aligned}$$

となる。 Z_A は原子 A の原子番号。上式右辺の第 2 項は他の原子核から原子核 A が受けるクーロン反発力である。 $\mathbf{f}_A = \mathbf{f}'_A$ であることを示せ。

1 電子系分子のシュレーディンガー方程式は次式である。

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}$$

電場の微分を原子の座標の微分に置き換えただけの問題です。解法のストーリーは本文中と同じですが、具体的な微分の計算が面倒です。

エネルギーは以下の積分になる。スピン座標の積分は省略しました。

$$E = \int \psi(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

エネルギーを原子Aの原子核の座標 z_A で微分する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial z_A} &= \frac{\partial}{\partial z_A} \int \psi(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial z_A} \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{r})}{\partial z_A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \psi(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial z_A} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

ここで Hellmann-Feynman 定理を使います。

$$\frac{\partial E}{\partial z_A} = \int \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{r})}{\partial z_A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$\frac{\partial \hat{H}(\mathbf{r})}{\partial z_A}$ を実行します。A原子の座標が含まれていない項は全てゼロになります。

$$\frac{\partial \hat{H}_0(\mathbf{r})}{\partial z_A} = -\frac{\partial}{\partial z_A} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}$$

第1項と第2項をひとつずつ微分します。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial z_A} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} &= -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} = -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_A)^2}} \\ &= -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_A)^2}^3} \frac{1}{2} \frac{2(z - z_A)}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_A)^2}} = -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z - z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \end{aligned}$$

原子Bの原子核の座標は $\mathbf{R}_B = (0, 0, z_B)$ とします。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} &= \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} = \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z_A} \frac{1}{|z_B - z_A|} \\ &= +\frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_B - z_A}{|z_B - z_A|^3} \end{aligned}$$

以上より

$$\begin{aligned} F_{z_A} &= -\frac{\partial E}{\partial z_A} = -\int \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{r})}{\partial z_A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi(\mathbf{r}) \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z - z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \psi(\mathbf{r}) \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_B - z_A}{(z_B - z_A)^3} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi(\mathbf{r}) \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z - z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_B - z_A}{(z_B - z_A)^3} \int \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z - z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_B - z_A}{|z_B - z_A|^3} \end{aligned}$$

ベクトルで示すと次式となる。

$$\mathbf{f}_A = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} = \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3}$$